

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
“УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”

Літвінов Денис Олександрович

УДК 547:722:667.663:26

**КІНЕТИКА І МЕХАНІЗМ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ФУРФУРИЛГЛІЦИДНОГО  
ЕТЕРУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ - 2011

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в національному технічному університеті – “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти та науки України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри технології полімерних композиційних матеріалів та покриттів НТУ – “ХПІ”  
**Каратєєв Арнольд Михайлович**

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук  
**Братичак Михайло Миколайович,**  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
професор, доктор хімічних наук, завідувач кафедри хімічної технології переробки нафти та газу.

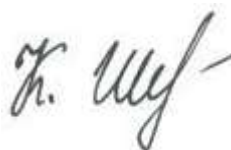
доктор хімічних наук  
**Міхальчук Володимир Михайлович,**  
Донецький Національний університет, професор,  
завідувач кафедри фізичної хімії;

Захист відбудеться 25.03.2011 р. о 13.00 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08. 078. 03 в ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” за адресою: м. Дніпропетровськ, проспект Гагаріна 8, к. 220.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” за адресою: м. Дніпропетровськ, проспект Гагаріна 8.

Автореферат розіслано 19.02.2011 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



К.В. Шевцова

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми:** Важливе місце в розвитку хімії високомолекулярних сполук і в технології лакофарбних матеріалів (ЛФМ) займає вихідна сировина та екологічна безпека матеріалів.

Обмеженість мінеральних і енергетичних ресурсів вимагає уваги до використання альтернативних джерел – відновлювальної сировини (біомаси), яка може постійно забезпечувати потреби в матеріалах та енергії. З цього погляду Україна має безмежні можливості щодо використання відновлювальних джерел сировини – продуктів та відходів сільськогосподарського виробництва. На теперішній час вже існують цілком рентабельні методи переробки біомаси з кількісним виходом головних продуктів (фурфуралю та гідроксиметилфурфуралю), які є основною сировиною для отримання фурфурилгліцидного етеру (ЕФУ).

Безпосередньо ЕФУ – поліфункціональний мономер, використовується, як модифікатор та активний розчинник. При полімеризації в чистому вигляді утворюється крихкий сітчастий полімер, який непридатний для використання в ЛФМ. Зважаючи на це, є актуальним синтез похідних ЕФУ з карбоновими кислотами, які утворюють реакційноздатні мономери, придатні для використання в ЛФМ, і як нові мономери вимагають кінетичних досліджень їх синтезу та полімеризації.

Поряд з цим використання нових каталітичних систем завжди залишається актуальним. Розроблені нові комплексні онієві каталізатори (КОК) (докторська дисертація Каратєєва А. М. – “Новые комплексные катализаторы в реакциях синтеза полимеров и вспомогательных веществ”) проявляють більшу каталітичну активність у полімеризації епоксидів порівняно до кислот Льюїса, третинних амінів та четвертинних амонієвих солей, і тому викликають інтерес у їх використанні при дослідженні кінетики синтезу та полімеризації похідних на основі ЕФУ та карбонових кислот.

Виходячи з вищезазначеного, наукові дослідження в цій роботі спрямовані на створення екологічно безпечних ЛФМ з сировини рослинного походження (ЕФУ та карбонових кислот), які не містять летких органічних сполук (ЛОС) і мають цілу низку фізико-хімічних та фізико-механічних переваг у порівнянні з відомими на теперішній час матеріалами.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дослідження є частиною робіт, які виконувались у межах держбюджетних тем:

1. Дослідження структурної модифікації полімерних композиційних матеріалів із використанням відновлювальних джерел сировини № держреєстрації 0100U001671 на (2000 – 2002) р.

2. Розробка фізико-хімічних основ одержання нових полімерних композиційних лакофарбних матеріалів спеціального призначення № держреєстрації 0103U001526 на (2003 – 2005) р.

3. Дослідження нових сітчатих полімерних композицій на основі лінійних мономерних та олігомерних сполук № держреєстрації 0106U001502 на (2006 – 2008) р.

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є вивчення кінетики й механізму полімеризації фурфурилгліцидного етеру та його похідних у присутності нових КОК складу ( $R_4P^+$  чи  $R_4N^+$ ) ·  $MeHal_{x+1}^-$ , де  $R_4N^+$  та  $R_4P^+$  – катіони четвертинних амонієвих або фосфонієвих солей,  $MeHal_{x+1}^-$  – аніони галогенідів металів із галогеном четвертинних солей,  $R = Alk Ar, Me = Zn^{2+}, Fe^{3+}$ .

Поставлена мета зумовила необхідність вирішення низки завдань, основними з яких є наступні:

- вивчити кінетичні закономірності взаємодії ЕФУ з насиченими та ненасиченими моно- й дикарбоновими кислотами в умовах каталізу з КОК;
- методами диференційно-скануючої калориметрії (ДСК) визначити кінетичні закономірності полімеризації ЕФУ та його похідних;
- методами ІЧ-спектроскопії та ПМР-спектроскопії довести структуру, склад синтезованих мономерів та дослідити хімічні перетворення в момент утворення полімерів;
- встановити кінетичний маршрут полімеризації ЕФУ та його похідних;
- на основі ЕФУ та його похідних розробити методи синтезу реакційноздатних мономерів і олігомерів, які утворюють захисні покриття без застосування ЛОС;

*Об'єкт дослідження.* ЕФУ в реакціях із насиченими та ненасиченими моно- й дикарбоновими кислотами.

*Предмет дослідження.* Кінетичні дослідження ЕФУ – олігомерні продукти різного складу та будови в реакціях утворення сітчатих полімерів в умовах каталізу з КОК та УФ-випромінювання і визначення їх фізико-механічних властивостей.

*Методи дослідження.* Методом ДСК досліджувалась кінетика реакцій утворення похідних ЕФУ та їх полімеризація. Методом ІЧ- та ПМР-спектроскопії досліджувалась структура синтезованих сполук (ЕФУ та інших) і хімічні перетворення під час полімеризації. Елементний аналіз використовувався для встановлення хімічної структури полімеру. Методами диференційно-термічного (ДТА) та термогравіметричного (ТГА) аналізів досліджувалися термічні властивості отриманих полімерів. Фізико-механічними методами випробувань досліджувались фізико-механічні властивості покриттів на основі похідних ЕФУ.

#### **Наукова новизна отриманих результатів.**

1. Уперше одержано нові мономери – продукти взаємодії ЕФУ з насиченими та ненасиченими моно- й дикарбоновими кислотами. Досліджено особливості каталізу цих реакцій у присутності КОК.

2. Уперше встановлено, що похідні ЕФУ з насиченими та ненасиченими монокарбоновими кислотами здатні до фотополімеризації при їх ультрафіолетовому опромінюванні.

3. Уперше на основі кінетичних і фізико-хімічних методів аналізу вивчена кінетика та встановлено механізм полімеризації ЕФУ і його похідних, який проходить за радикальної полімеризації з утворенням проміжних сполук – пероксидів.

4. Визначений кінетичний маршрут протікання реакції полімеризації ЕФУ з встановленням окремих стадій повільного й швидкого процесів.

**Практичне значення отриманих результатів.** Нові мономери, які одержані з використанням ЕФУ, дозволяють значно розширити асортимент

поліфункціональних вихідних мономерів, здатних до утворення сітчастих полімерів різними способами: за механізмами радикальної, йонної полімеризації, шляхом взаємодії реакційноздатних функціональних груп, за механізмом фотополімеризації. Ці мономерні мають широкий спектр використання, у тому числі, й у виробництві печатних плат для радіоелектронної промисловості.

На основі відновлювальної сировини одержано нові екологічно безпечні лакові покриття по металу та деревині, які утворюють захисні покриття без використання ЛОС.

Із застосуванням ЕФУ та його похідних можливо конструювати сітчасту структуру різної будови і, тим самим, одержувати полімери із заданими фізико-хімічними та фізико-механічними властивостями.

**Особливий внесок здобувача** полягає в ознайомленні зі світовою науковою літературою у вибраному напрямку досліджень, виконанні експериментальної частини роботи, обробці та інтерпретації експериментальних даних при розкритті механізму полімеризації ЕФУ та його похідних методами фізико-хімічного аналізу та узагальненні отриманих результатів.

Здобувач висловлює подяку своєму науковому керівнику д.х.н. проф. Каратєєву А.М., ст. н. співробітнику к.т.н. Сумцовій Л.А. та д.х.н. Крамаренку В.Ю. за допомогу в постановці задач дослідження, формулюванні основних наукових положень та висновків.

**Апробація результатів дисертації.** Результати наукових досліджень доповідались на наступних конференціях: International conference chemistry of nitrogen containing heterocycles CNCH-2003 (Kharkiv, Ukraine); Десята українська конференція з високомолекулярних сполук (м.Київ, 2004); Девятая международная конференция по химии и физикохимии олигомеров “Олигомеры – 2005” (Москва – Черноголовка – Одесса – 2005); Поликомтриб – “Полимерные композиты и трибология” (Гомель – Беларусь – 2007); III – Міжнародна конференція – “Сучасні проблеми фізичної хімії” (м. Донецьк – 2007); Одинадцята Українська конференція з високомолекулярних сполук (м. Дніпропетровськ – 2007); Международная конференция - “Техническая химия, от теории к практике ” (г. Пермь, Россия – 2008); Всероссийская научно – практическая конференция (Коршуновские чтения, г. Тольятти – 2008).

**Публікації.** За результатами дисертаційної роботи опубліковано п'ять статей, десять тез доповідей конференцій та одержано два патенти.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаних джерел. Матеріали дисертації викладені на 143 сторінках і містять 62 рисунки, 31 таблицю, 127 посилань на роботи українських та іноземних авторів.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, наукова новизна та практичне значення роботи.

У **першому розділі** систематизовано літературні дані щодо хімії фурану та його похідних, як мономерних, так і полімерних сполук різної будови, від лінійних - до тривимірних (сітчастих). На основі узагальнення та критичного аналізу літературних джерел показана і обґрунтована необхідність у розкритті механізму полімеризації ЕФУ та його похідних, а також вивчення умов одержання сітчастих

полімерів на основі багатофункціональних похідних ЕФУ в умовах каталізу із застосуванням КОК, а також в умовах фотополімеризації.

У **другому розділі** наведено характеристики вихідних речовин, методики синтезів і дослідження структури та властивостей синтезованих мономерів.

У **третьому розділі** розглянуті кінетичні особливості синтезу мономерно-олігомерних сполук взаємодією ЕФУ з насиченими та ненасиченими моно- й дикарбоновими кислотами.

У **четвертому розділі** розглянута кінетика і механізм полімеризації ЕФУ та його похідних із визначенням окремих стадій кінетичного маршруту реакцій.

У **п'ятому розділі** наведена характеристика основних фізико-механічних показників одержаних нових сітчастих полімерів на основі похідних ЕФУ.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Оскільки ЕФУ є головним об'єктом досліджень, а існуючі методи його синтезу різняться в значній мірі як по проведенню синтезу, так і по виходу цільового продукту, було проведено системні дослідження з метою оптимізації процесу синтезу і встановлено вплив всіх факторів (температури, часу синтезу, мольного співвідношення реагентів, навіть способу завантаження реагентів). Дослідження показали, що оптимальне мольне співвідношення реагентів фурфуріловий спирт – епіхлоргідрин становить (1 : 2) відповідно; температура синтезу 65°C; час синтезу 1 година; завантаження луку миттєво одразу після виходу на температуру реакції. Максимальний вихід ЕФУ становить 86 % від теоретичного.

Синтезовано ряд похідних ЕФУ з монокарбоновими та дикарбоновими кислотами в присутності КОК.

Реакції взаємодії ЕФУ з насиченими та ненасиченими монокарбоновими кислотами представлено на схемі 1. Як дикарбонові кислоти, використовували синтезовані ненасичені олігоестери на основі 1,4-бутиленгліколю з малеїновим (МА) та насичені олігоестери з бурштиновим (БА) ангідридами. Реакції утворення ненасичених олігоестерів представлено на схемі 2. Аналогічним чином були отримано насичені олігоестери.

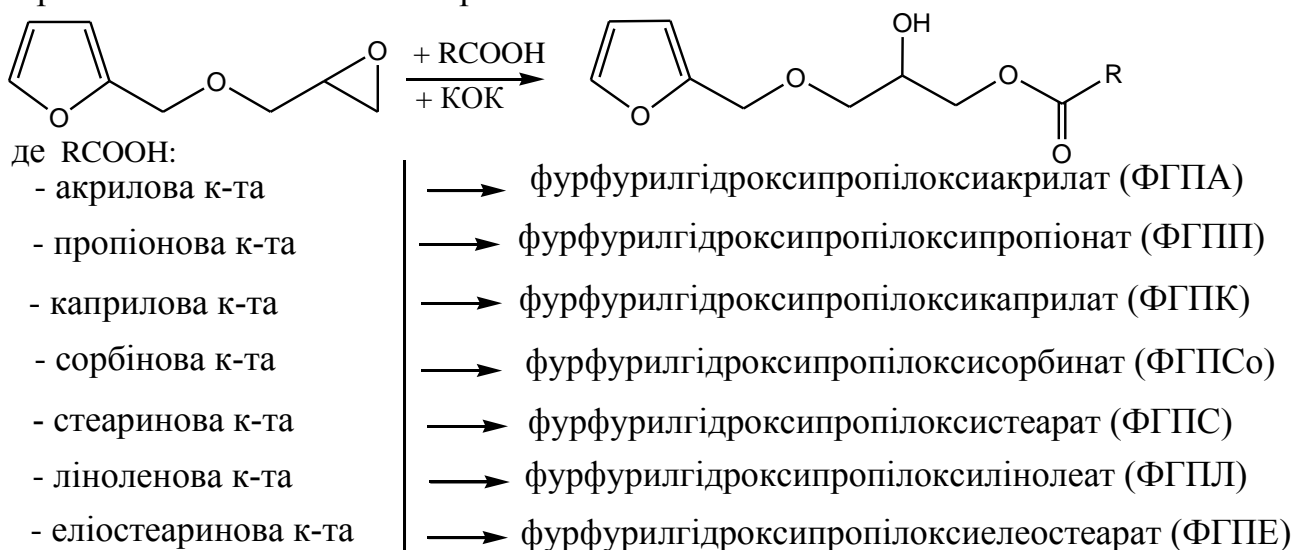


Схема 1. Реакції утворення похідних ЕФУ з монокарбоновими кислотами .

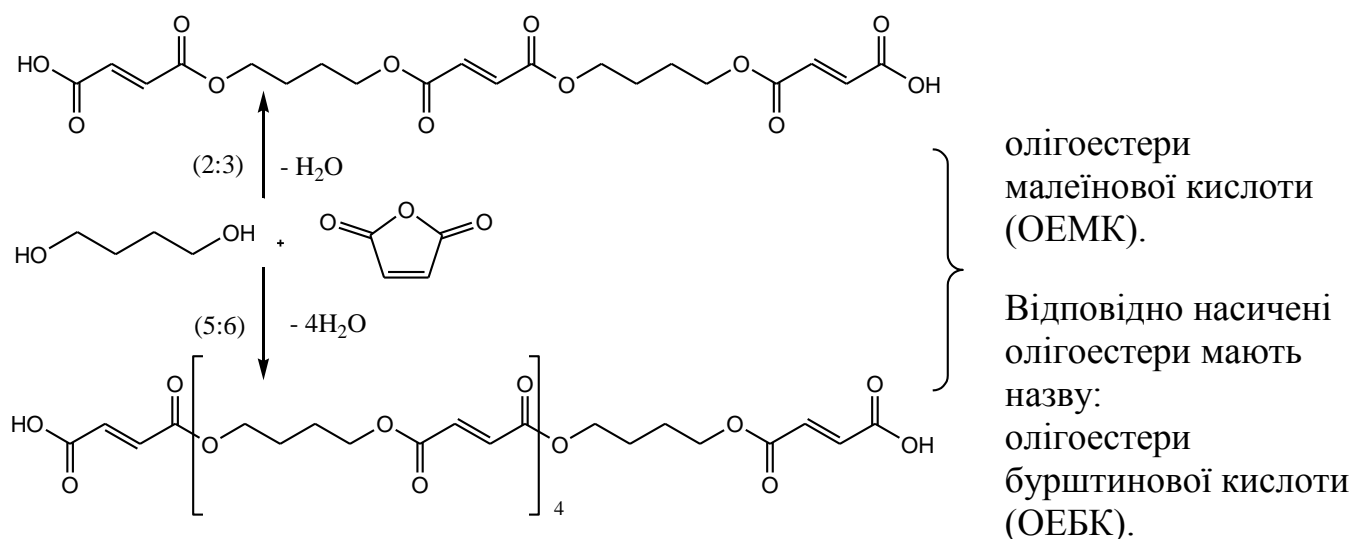


Схема 2. Схема реакцій утворення ненасичених олігоестерів.

**Кінетика реакцій синтезу похідних ЕФУ в присутності КОК.** В момент каталізу у присутності КОК, як було показано в докторській дисертації Каратєєва А.М., відбувається окисно-відновна реакція з відновленням  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  та появою протона – активної складової комплексу, який приводить до збільшення швидкості реакції при безпосередній взаємодії з оксирановим циклом. Найбільш повно окисно-відновний процес відбувався в присутності ароматичних сполук, з найбільшою швидкістю полімеризації. Тому для дослідження реакції взаємодії епоксидної і карбоксильної груп у присутності КОК були проведені наступні модельні реакції: ЕФУ і каприлова кислота (КК) в присутності КОК ( $\text{Et}_3\text{PhCH}_2\text{N}\cdot\text{FeCl}_4$ ) та в присутності ДАБКО (1,4-діазобіциклооктан) для порівняння; реакції фенілгліцидного етеру (ФГЕ) з КК, у присутності аналогічних каталізаторів, для вивчення каталітичних властивостей КОК у присутності ароматичних сполук.

Кінетичні параметри (КП) реакцій (енергія активації ( $E_a$ ) та предекспоненційний множник ( $A$ )) вивчали методом ДСК. Для розрахунків використовували диференційний, ізоконверсійний методи та метод Кісінджера. При розрахунках диференційним методом користувались функцією ступеня конверсії для простих реакцій  $f(\alpha_i) = (1 - \alpha_i)^n$ . Теоретичні розрахунки проводили на базі

основного аналітичного рівняння:  $g(\alpha_i) = \frac{ART_i^2}{\beta E_a} \exp(-E_a / RT_i)$ ,

де  $g(\alpha_i)$  – інтегральна форма кінетичного рівняння,  $R$  – газова стала,  $T$  – температура в Кельвінах.

Графічна обробка прямолінійної залежності експериментальних даних в координатах  $\ln \alpha_i' - n \cdot \ln(1 - \alpha_i)$  від  $1/T$  дає змогу отримати КП реакції. Прямолінійну залежність отримували шляхом зміни  $n$ . Практичні значення  $\alpha$  (символи) та теоретичні криві, побудовані на основі розрахованих кінетичних параметрів (зображені суцільною лінією), представлені на рис. 1.

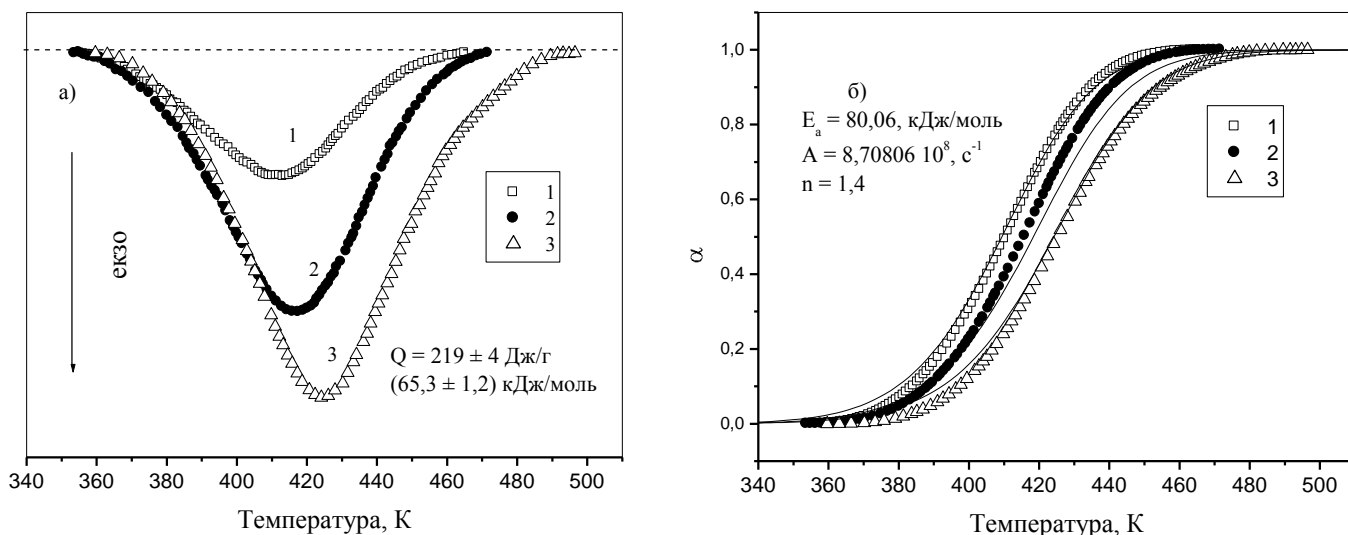


Рис. 1. Реакція взаємодії ЕФУ з КК у присутності КОК у кількості 1 мас.%, а) теплові ефекти реакції, б) залежність ступеня завершення реакції для різних швидкостей нагріву: 1)1,1; 2)2,0; 3)2,8 К/хв.

КП останніх модельних реакцій, розрахованих диференціальним методом, представлені в табл. 1. Чітко описати експериментальні дані теоретичними кривими, які побудовані на базі розрахованих кінетичних параметрів, вдалося не для всіх модельних реакцій.

Таблиця 1

### Кінетичні параметри модельних реакцій

Модельні реакції	Диференціальний метод			Метод Кісінджера	
	$E_a$ , кДж/моль	$A$ , сек <sup>-1</sup>	$n$	$E_a$ , кДж/моль	$A$ , сек <sup>-1</sup>
ЕФУ-КК + КОК	80,06	$8,7081 \cdot 10^8$	1,4	$99,6 \pm 7,8$	$1,76 \pm 0,46 \cdot 10^{11}$
ЕФУ-КК + ДАБКО	69,12	$5,59467 \cdot 10^7$	1	$59,7 \pm 8,5$	$1,78 \pm 0,58 \cdot 10^6$
ФГЕ-КК + КОК	77,98	$5,4403 \cdot 10^9$	1,4	$48,67 \pm 2,1$	$2,97 \pm 0,54 \cdot 10^{10}$
ФГЕ-КК + ДАБКО	77,31	$5,2697 \cdot 10^8$	1	$39,23 \pm 5,22$	$0,55 \cdot 10^4 \pm 1,04 \cdot 10^5$

Як видно з даних табл.1, кінетичні параметри, окрім порядку, практично однакові для всіх модельних реакцій і не мають певної закономірності.

Відповідно до ізоконверсійного методу кінетику комплексного процесу можна вивчати, аналізуючи залежність  $E_a$  від ступеня завершеності реакції. Ця залежність має наступний вигляд:

$$\ln\left(\frac{\beta_j}{T_i^2}\right) = \ln\left(\frac{A_i R}{E_i} \cdot \frac{1}{g(\alpha_i)}\right) - \frac{E_i}{R} \cdot \frac{1}{T_i},$$

де індекс  $i$  відповідає фіксованим значенням конверсії  $\alpha_i$  для кожної швидкості нагрівання  $\beta_j$ . Значення  $E_i$  обчислюють графічною обробкою в координатах

$$\ln\left(\frac{\beta_j}{T_i^2}\right) = f(1/T_i).$$

Залежність  $E_a$  від  $\alpha$  для реакцій ЕФУ-КК та ФГЕ-КК у присутності КОК можна охарактеризувати як реакції, у яких збільшується каталітична активність каталізатора в ході реакції (рис. 2а). Як видно з рисунку,  $E_a$  реакцій ЕФУ-КК у



присутності КОК є вдвічі більшою від реакції ФГЕ-КК і становить в середньому 80 кДж/моль. Для аналогічних реакцій у присутності ДАБКО залежність  $E_a$  від  $\alpha$  має практично лінійний характер. Різниця між енергіями активації реакції ЕФУ-КК та ФГЕ-КК складає в середньому 15 кДж/моль, при цьому області припустимих значень співпадають, що свідчить про майже однакові КП обох реакцій (рис. 2б).

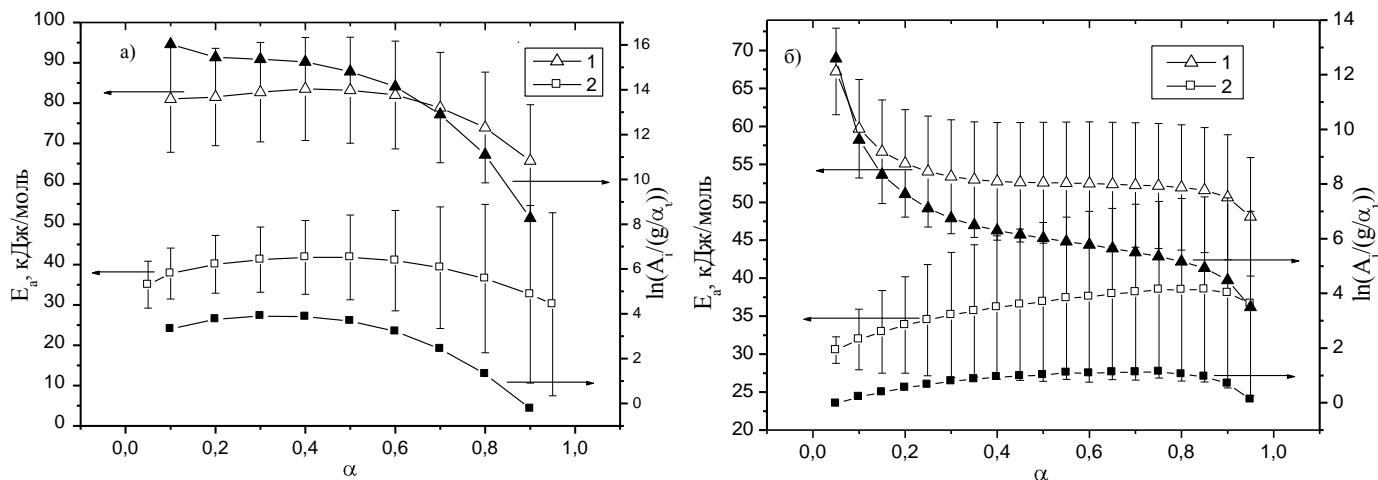


Рис. 2. Залежність  $E_a$  і приведенного значення  $\ln(A_i/(g/\alpha_i))$  від  $\alpha$  у присутності КОК-(а) та ДАБКО-(б) у кількості 1 мас.%, реакції взаємодії: 1-ЕФУ-КК; 2-ФГЕ-КК; прозорий символ- $E_a$ ; темний символ-  $\ln(A_i/(g/\alpha_i))$ .

Розраховані КП за методом Кісінджера (табл.1) також свідчать про те, що КП модельних реакцій у присутності ДАБКО ближчі за своїми значеннями.

Таким чином, отримані КП реакцій вказують на те, що каталітичний ефект ДАБКО на реакції ЕФУ-КК та ФГЕ-КК більш-менш однаковий на відміну від КОК, що свідчить про різність механізмів каталізу між КОК та ДАБКО. Реакція у присутності КОК на відміну від ДАБКО може відбуватися при кімнатній температурі. Так, тепловий ефект (ТЕ) реакційної суміші ФГЕ-КК із КОК, отриманий після двох діб витримки, зменшився на 71,7% від ТЕ, отриманого одразу після приготування. ТЕ реакції ФГЕ-КК із ДАБКО при аналогічних умовах досліджень не змінився.

Реакції з ФГЕ у присутності КОК є більш активними за реакції з ЕФУ. Це логічно підтверджує те, що в присутності ароматичних мономерів (ФГЕ) утворюється більша кількість активних каталітичних центрів за рахунок більш повної окисно-відновної реакції каталізатора, а значить, відповідно, і протонів, які прискорюють реакцію.

Реакції взаємодії ЕФУ з олігоестерами в присутності КОК досліджували в ізотермічному режимі. Контроль реакції здійснювали за зміною кислотного числа. Для порівняння кінетичних характеристик, як і в реакціях з монокарбоновими кислотами, також досліджували реакції взаємодії ФГЕ з олігоестерами. У всіх реакціях використовували олігоестери, синтезовані з мольним співвідношенням (2 : 3) (схема 2), у присутності  $\text{Et}_3\text{PhCH}_2\text{N}\cdot\text{FeCl}_4$  (1 % мас.). Кінетичні залежності реакцій взаємодії ЕФУ та ФГЕ представлені на рис. 3а та 3б, відповідно. При аналізі кінетичних анаморфоз розраховано константи швидкості реакцій та  $E_a$  (табл. 2).

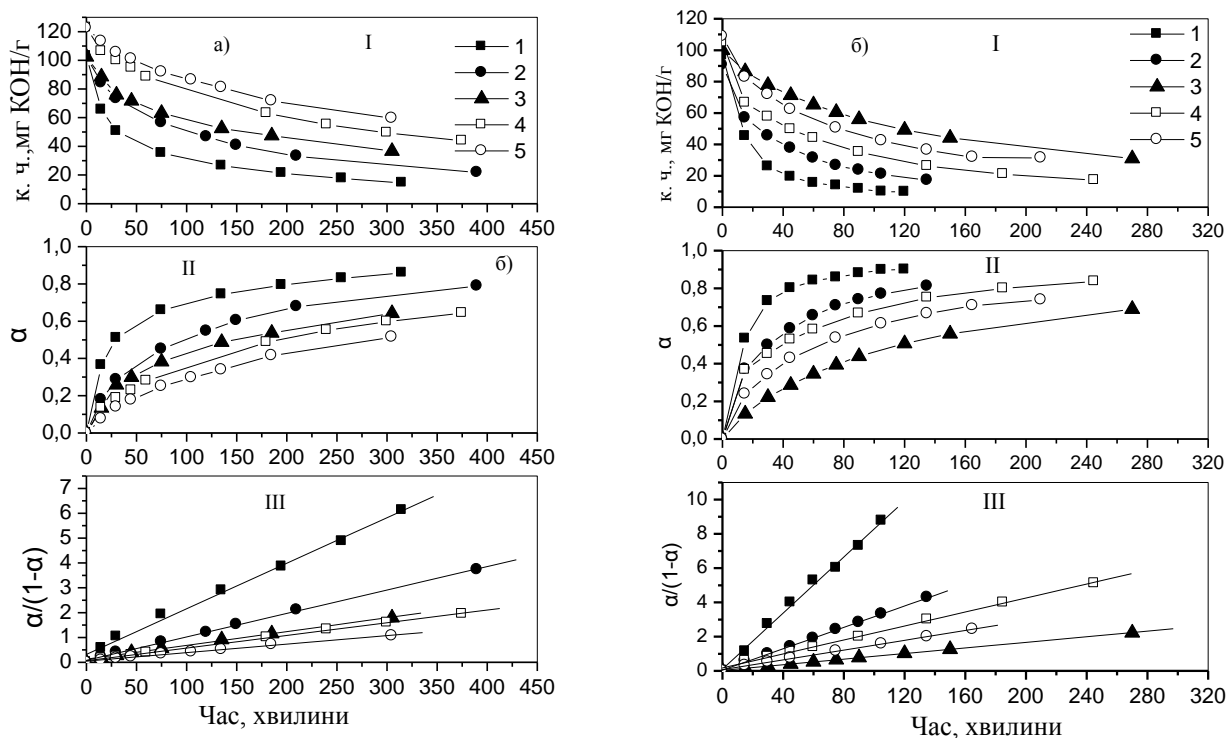


Рис. 3. Залежність кислотного числа (I), ступеню завершеності реакції (II), та анаморфози кінетичної кривої (III) у рамках рівняння другого порядку: а) 1, 2, 3 – реакція між ЕФУ та ОЕМК при (80, 60, 40)°С відповідно; 4, 5 – реакція між ЕФУ та ОЕБК при (80, 60)°С відповідно; б) аналогічні реакції з ФГЕ.

Таблиця 2

**Значення констант швидкості та  $E_a$  процесів взаємодії ФГЕ та ЕФУ з олігоестерами**

Реакція, що досліджувалася	Температура реакції, °С	Значення константи швидкості реакцій, к, хв. <sup>-1</sup>	$E_a$ , кДж/моль
ФГЕ – ОЕМК	80	$8,19 \cdot 10^{-2}$	53,0
	60	$3,12 \cdot 10^{-2}$	
	40	$0,82 \cdot 10^{-2}$	
ФГЕ – ОЕБК	80	$2,04 \cdot 10^{-2}$	-
	60	$1,43 \cdot 10^{-2}$	
ЕФУ – ОЕМК	80	$2,14 \cdot 10^{-2}$	64,7
	60	$0,62 \cdot 10^{-2}$	
	40	$0,14 \cdot 10^{-2}$	
ЕФУ – ОЕБК	80	$0,51 \cdot 10^{-2}$	-
	60	$0,34 \cdot 10^{-2}$	

Із рис. 3 та з розрахованих констант швидкості (табл. 2) видно, що ФГЕ в цих реакціях також проявляє більшу реакційну активність, що свідчить про незмінність механізму реакції в порівнянні з монокарбоновими кислотами. Зміну порядку реакції можна пояснити тим, що змінюється функціональність реагентів, а саме олігоестерів. З розрахованих констант швидкості (табл. 2) видно, що швидкість реакції ненасичених олігоестерів більша в порівнянні з насиченими олігоестерами.

**Кінетика полімеризації фурфурилгліцидного етеру та його похідних.** Кінетику полімеризації похідних ЕФУ досліджували за допомогою ДСК. На рис. 4 зображені ТЕ полімеризації ЕФУ і деяких його похідних у присутності КОК.

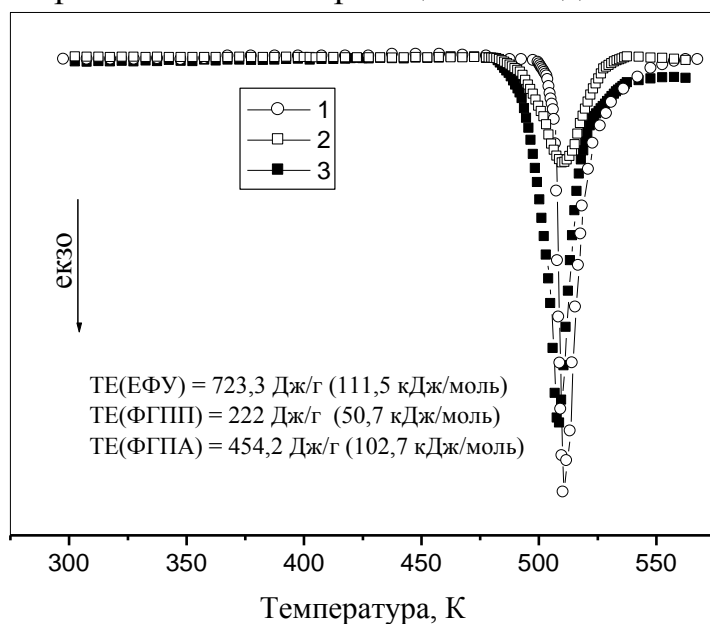


Рис. 4. Теплові ефекти полімеризації, каталізатор  $\text{Et}_3\text{PhCH}_2\text{N}\cdot\text{FeCl}_4$  (1%мас): 1) ЕФУ; 2) ФГП; 3) ФГПА.

тюд реакції полімеризації, яка не проходить за простим кінетичним рівнянням.

Дослідження кінетики ізоконверсійним методом не потребує знання кінетичного рівняння реакції. Залежність  $E_a$  від  $\alpha$  для реакцій полімеризації ФГП представлена на рис. 5. Вид залежностей  $E_a$  та  $\ln[A_i/g(\alpha)]$  характерний процесам, які ускладнені реологічними змінами. Розрахована  $E_a$  і її довірчий інтервал вказує на те, що залежність  $E_a$  від  $\alpha$  не є лінійною, тобто є непростюю. Аналіз гел-фракції полімеру склав 95%.

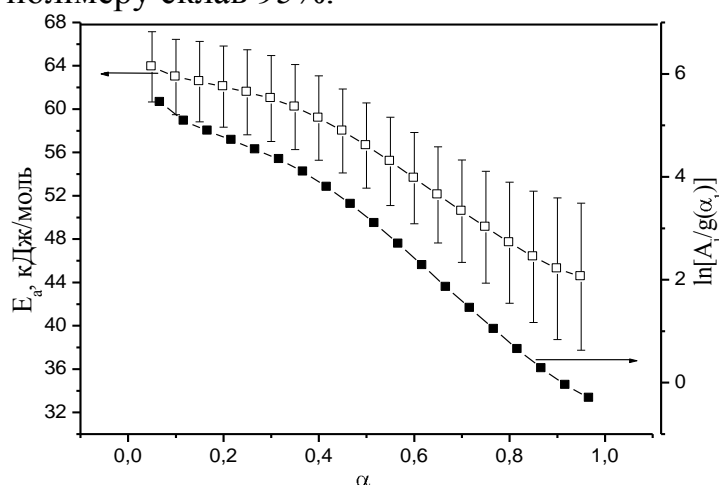


Рис. 5. Залежність  $E_a$  и приведенного значення  $\ln[A_i/g(\alpha)]$  від ступеня завершення процесу полімеризації ФГП.

Як видно з рис. 4, ЕФУ та його похідні ФГПА та ФГП полімеризуються приблизно в одному інтервалі температур. Різні значення ТЕ полімеризації ФГПА та ФГП говорять про те, що подвійний зв'язок акрилової компоненти також вступає в реакцію полімеризації. Аналогічна ситуація спостерігалась при полімеризації ФГПЛ та ФГПС. Це свідчить про те, що в мономерах під час полімеризації з'являються вільні радикали.

Використання простого математичного рівняння для описання КП диференціальним методом реакції полімеризації ФГП дало аномально високі кінетичні параметри:  $E_a = 359,6$  кДж/моль,  $A = 4,45 \cdot 10^{35} \text{ с}^{-1}$ , при  $n = 1,5$ . Це пов'язано зі складністю

**Механізм полімеризації фурфурилгліцидного етеру та його похідних.** При дослідженні реакцій полімеризації ЕФУ з ненасиченими монокарбоновими кислотами в ході експериментів було відмічено, що при витримці реакційних сумішей на протязі деякого часу в контакт з повітрям перед скануванням на ДСК, окрім двох ТЕ – перший відповідає взаємодії епоксидної і карбоксильної групи (390-470 К), другий ТЕ – полімеризації подвійних зв'язків фуранового кільця і ненасичених подвійних зв'язків в кислотах (485-545 К), з'являється ще і третій ТЕ при

373 К. При збільшенні часу витримки реакційних сумішей в контактi з повітрям цей ТЕ зростає і досягає максимального значення після витримки на протязі місяця (рис. 6). Як показали подальші експерименти, ТЕ при 373 К утворюється тільки в контактi з повітрям реакційної суміші ЕФУ-ненасичена жирна кислота.

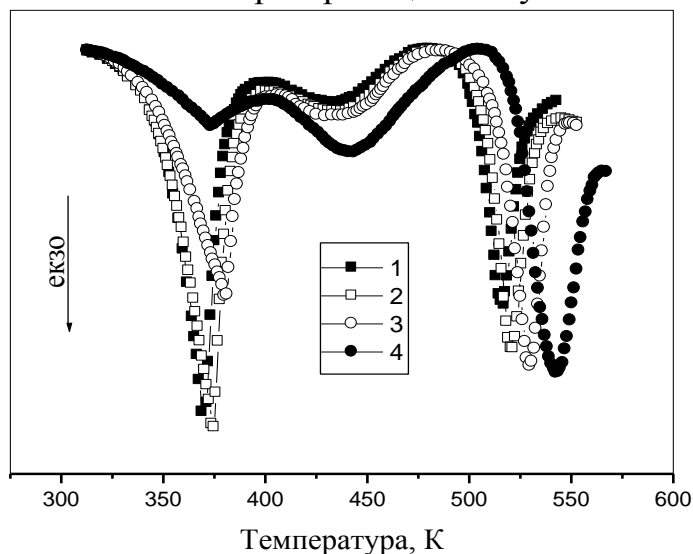


Рис. 6. Теплові ефекти реакції взаємодії ЕФУ і ЛК, каталізатор  $\text{Et}_3\text{PhCH}_2\text{N}\cdot\text{FeCl}_4$  (1% мас.) з різним часом витримки: 1) 45 діб, 2) 30 діб, 3) 15 діб, 4) 7 діб.

свідчать про коливання С-О зв'язку в пероксидній групі (рис. 8), еталон порівняння ІЧ-спектр гідропероксид ізопропилбензолу (рис. 9), де коливання С-О зв'язку пероксидної групи  $1726\text{ см}^{-1}$ , а коливання -ОН групи –  $3428\text{ см}^{-1}$ . Зменшення інтенсивності смуги поглинання  $1500\text{ см}^{-1}$ , якій відповідають коливання С=C зв'язків фуранового кільця (рис. 8), наслідок того, що концентрація подвійних зв'язків зменшилась за рахунок утворення пероксидних сполук в фурановому кільці (реакція дієнового приєднання кисню).

Зміна інтенсивності смуги поглинання  $3420\text{ см}^{-1}$  на рис. 8 у порівнянні з рис. 7 свідчить або про утворення гідроксильних груп, або це адсорбована волога, яка поглиналась в ході експерименту. В свою чергу смуги поглинання  $1615\text{ см}^{-1}$  та  $1625\text{ см}^{-1}$  (рис. 7, 8), відповідають тільки за вільну вологу у зразках. Аналіз цих спектрів показує, що інтенсивність смуги  $1625\text{ см}^{-1}$  підвищилась в 1,7 рази по відношенню до вихідної; інтенсивність смуги  $3420\text{ см}^{-1}$  збільшилась в 4,62 рази, відповідно. Таким чином, смугі поглинання  $3420\text{ см}^{-1}$  відповідає гідроксильна група, яка утворюється як результат розкладу пероксидного фуранового мостику під дією вологи.

Особливо чітко і досить швидко на протязі 5-10 хв. утворюються смуги поглинання  $1748\text{ см}^{-1}$ ,  $1723\text{ см}^{-1}$  при проведенні реакції фотополімеризації ЕФУ (рис. 10).

На ПМР спектрах аналогічних зразків, свіжоперегнаного ЕФУ (рис. 11) та ЕФУ після контакту з киснем повітря (рис. 12) спостерігаються суттєві різниці у хімічних зсувах протонів фуранового кільця, що свідчить про зміни його структури.

Відомо, що фурфураль у присутності вологи й кисню повітря окиснюється до формілакрилової та мурашиної кислот. Дослідники вважають, що це окиснення відбувається через попереднє приєднання кисню до кільця фурана у положення 2,5 з утворенням проміжного пероксиду, який під впливом вологи розпадається з утворенням формілакрилової та мурашиної кислот.

На ІЧ-спектрах, знятих відразу ж після перегонки ЕФУ в вакуумі в атмосфері азоту і після 30 добової витримки ЕФУ в контактi з киснем повітря, чітко просліджуються зміни (рис.7, 8). З'являються смуги поглинання  $1720\text{ см}^{-1}$  та  $1756\text{ см}^{-1}$ , які

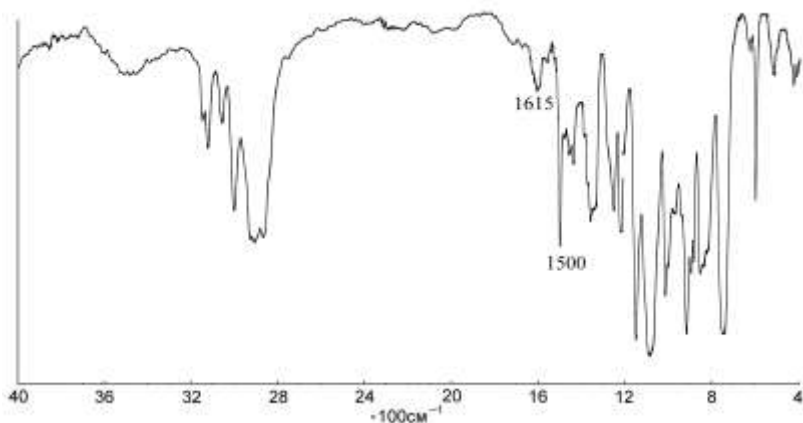


Рис. 7. ІЧ-спектр ЕФУ (свіжоперегнаний).

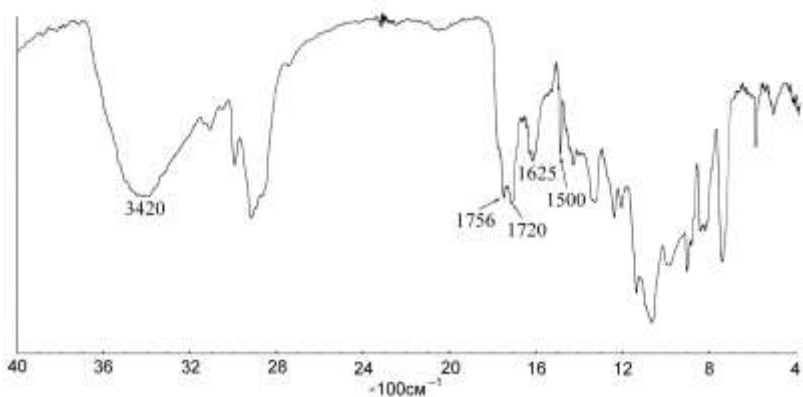


Рис. 8. ІЧ-спектр ЕФУ після 30 діб витримки в контактi з киснем повітря.

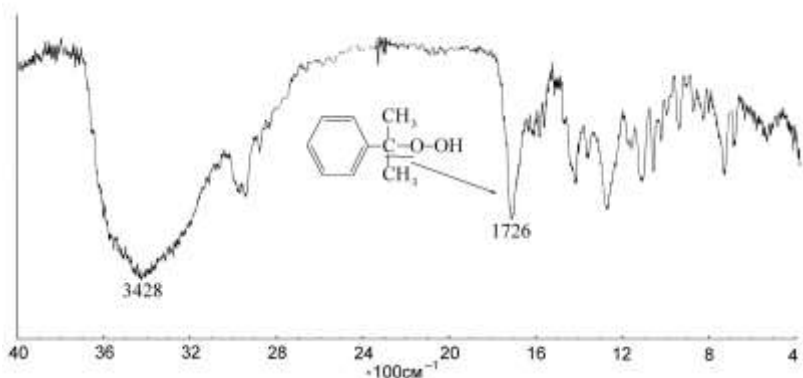


Рис. 9. ІЧ-спектр гідропероксиду ізопропілбензолу.



Рис. 10. ІЧ-спектр ЕФУ після 10 хвилин УФ.

Як видно з рис. 11, 12, при взаємодії ЕФУ з киснем повітря синглет протону 1 (рис. 11) розщеплюється на дублет і зсувається в область сильного поля (рис. 12) атомів вуглецю фуранового кільця. Зміна первісного ПМР спектра (рис. 11) свідчить про те, що в момент аналізу ЕФУ, котрий знаходився в контактi з киснем повітря (рис. 12), утворились перекисні сполуки у положенні другого і п'ятого атомів вуглецю фуранового кільця. Триpletна форма свідчить про те, що реакція дієнового приєднання кисню до кільця фурану є в певній мірі рівноважною і тому в аналізованому зразку ЕФУ знаходиться як в пероксидній, так і у вихідній формах.

Цей висновок узгоджується також із кінетикою накопичення пероксидів (рис. 13), тому що через певний проміжок часу концентрація пероксидних груп стає постійною (криві 1,4), тобто швидкості утворення і розкладу пероксиду досягають рівноважного стану, що повністю погоджується з теорією радикальних процесів полімеризації.

Дані комп'ютерного моделювання також підтверджують, що приєднання кисню у положення 2,5 фуранового кільця є найбільш енергетично вигідним.

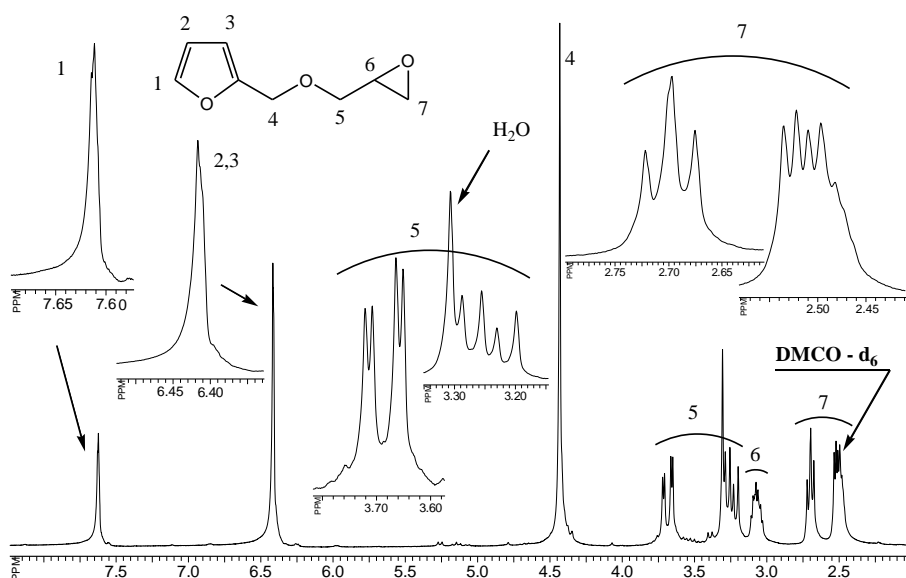


Рис. 11. ПМР спектр свіжоперегнаного ЕФУ.

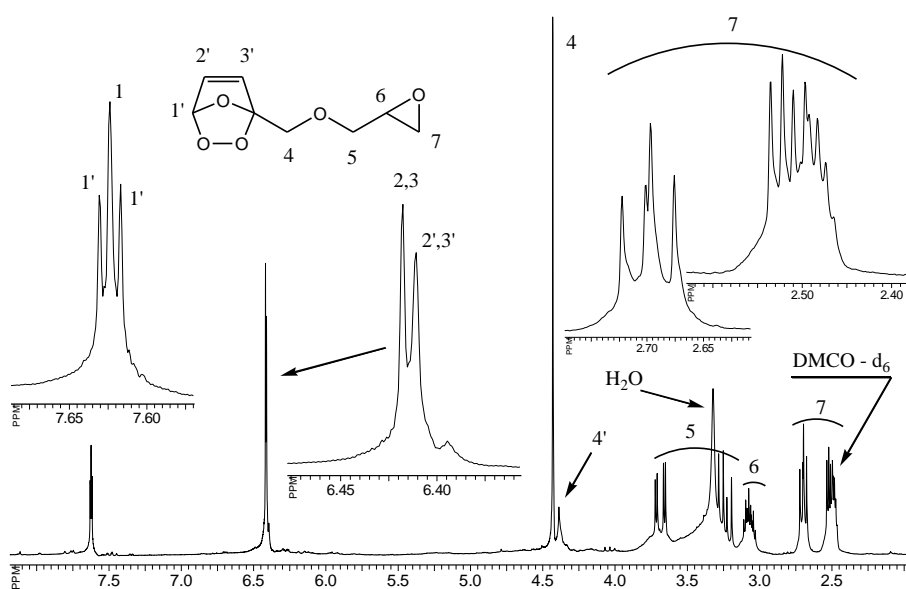


Рис. 12. ПМР спектр ЕФУ після контакту з киснем повітря на протязі 30 діб, цифри з штрихами – нові зсуви.

На протязі двох місяців контакту ЕФУ з повітрям при кімнатній температурі проходить полімеризація, гель-фракція полімеру досягла 75%. Елементний аналіз полімера також показав підвищений вміст кисню на 9,17% у порівнянні з вихідним ЕФУ. Таким чином, можна стверджувати, що відбувається дієнове приєднання  $O_2$  у положення 2,5 фуранового кільця.

Кількісний вміст перекисних груп в ЕФУ, як і реакційної суміші ЕФУ-ЛК наведено на (рис.13). Вивчення утворення перекисидів проведено при 20 °С в чашках Петрі з товщиною шару реагентів (0,1-0,2 мм) з метою досягнення максимальної дифузії кисню в об'єм реагентів. Як видно з рис. 13, в ЛК утворюється більше перексидів, ніж в ЕФУ (криві 1 і 2), а в суміші ЕФУ-ЛК (крива 4) утворюється більше перек-

сидних груп, ніж у їхньої адитивної кривої ( крива 3). Таким чином, можна припустити, що ненасичена кислота прискорює утворення перексидів в ЕФУ, оскільки наявність карбоксильної групи впливає на електронну густину подвійних зв'язків фуранового кільця і підвищує їх реакційну здатність до дієнової реакції. Також в ході експерименту було відмічено зростання в'язкості, що свідчить про те, що в системі постійно проходять процеси утворення і розкладу перексидів з наступною полімеризацією. Утворення перексидів в ЛК не обговорюється, оскільки це відомий факт в механізмі тужавіння алкідних смол.

Виходячи з усіх отриманих даних в ході досліджень, можна представити ряд реакцій, які протікають в фурановому кільці при полімеризації, схема 3.

Механізм утворення сітчастих полімерів похідних ЕФУ проходить за такою ж схемою з тією різницею, що поряд з вказаними маршрутами реакцій проходять ще

реакції кополімеризації по подвійних зв'язках ненасичених жирних кислот і також за механізмом радикальної окисполімеризації.

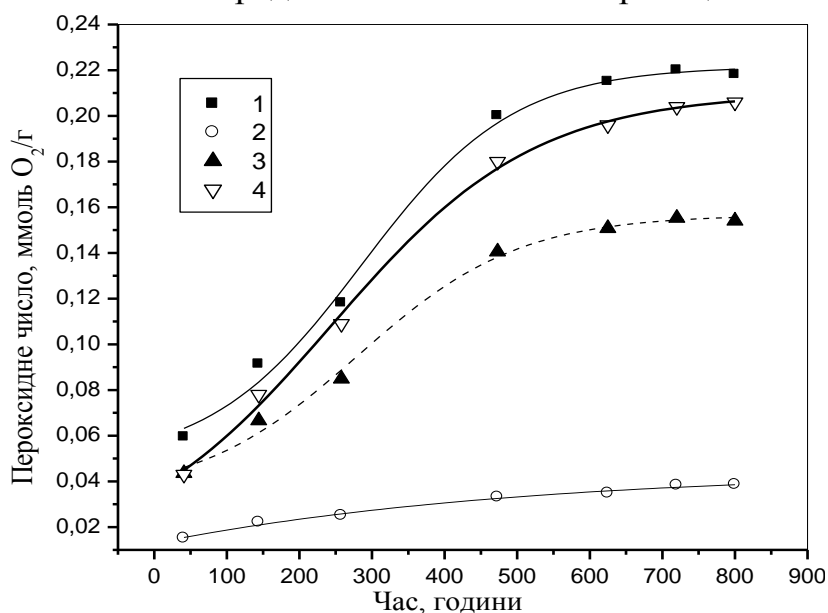


Рис. 13. Еволюція пероксидних чисел: 1) ЛК, 2) ЕФУ, 3) адитивна крива (теоретична крива) суміші ЕФУ-ЛК, 4) практична крива суміші ЕФУ-ЛК.

**Нові сітчасті полімери на основі похідних ЕФУ.** З урахуванням вивчених кінетичних залежностей синтезовано ряд реакційноздатних мономерів, з яких отримано сітчасті полімери (їх фізико-механічні властивості представлені в табл. 3).

Як видно з табл. 3, еластичність покриттів при полімеризації ФГПА та ФГПП говорить про те, що навіть короткі ланцюги акрилової чи пропіонової кислот, які входять до складу мономерів, вже здатні надавати гнучкість полімерним покриттям.

**Фотополімеризація похідних фурфурилгліцидного етеру.** Для дослідження фотополімеризації (ФП) в присутності фотосенсибілізаторів (ФОС) було синтезовано похідні ЕФУ, як

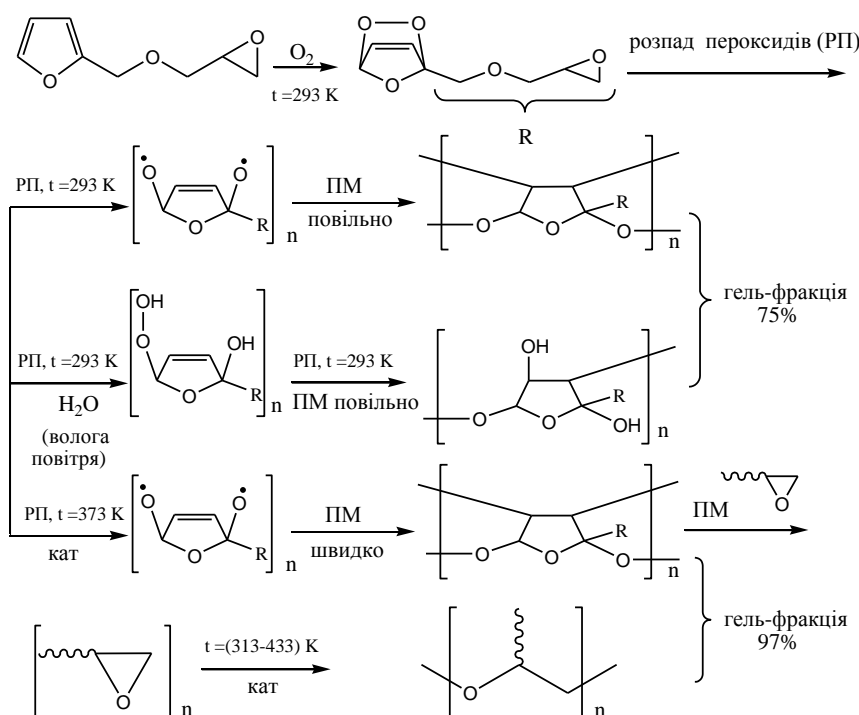


Схема 3. Кінетична схема маршрутів і механізму полімеризації ЕФУ.

показано на схемі 1, але без КОК. Реакції ФП проводились у присутності ФОС різної хімічної природи: триарилсульфонійгексафторфосфата торгова марка (ТМ) Sarcat (S); 2-гідрокси-2-метил-1-фенілкарбоксипропан-1-она ТМ Daracur (D); 2,2-диметокси-2-фенілацетифенона ТМ Irgacur (I).

На рис. 14 наведена кінетика зростання гелю-фракції полімерів протягом ультрафіолетового експонування (УФ-Е), одержаних на основі мономерів (ФГПА+D), (ФГПП+D). ФОС "darocur" для кожного мономера був взятий у кількості 3, 6 та 10 мас. %, з метою встановлення

оптимальної концентрації. ФОС “Irgacur” та “Sarcat” розчинялися не в усіх синтезованих мономерах, тому їх вплив на фотополімеризацію не вивчався.

Таблиця 3

**Фізико-механічні властивості покриттів на основі похідних ЕФУ з насиченими та ненасиченими монокарбоновими кислотами**

Похідних ЕФУ	Час висихання до ст. 3, хв., при $t = 180^{\circ}\text{C}$	Фізико-механічні властивості покриттів			Вміст тривимірного полімеру, %
		твердість, ум. од.	міцність до удару, кгс·см	еластичність при згинанні, мм	
Ненасичені кислоти					
Каталізатор $\text{Et}_3\text{PhCH}_2\text{N} \cdot \text{FeCl}_4$ (1 % мас.)					
ФГПЛ	25	0,65	50	1	96
ФГПА	20	0,72	45	1	97,5
Каталізатор $\text{Ph}_4\text{P} \cdot \text{FeBr}_3\text{Cl}$					
ФГПЛ	25	0,59	50	1	95
ФГПА	20	0,65	50	1	97
Насичені кислоти					
Каталізатор $\text{Et}_3\text{PhCH}_2\text{N} \cdot \text{FeCl}_4$ (1 % мас.)					
ФГПК	25	0,68	50	1	96
ФГПП	25	0,7	50	1	97
Каталізатор $\text{Ph}_4\text{P} \cdot \text{FeBr}_3\text{Cl}$ (1 % мас.)					
ФГПК	30	0,65	50	1	93,5
ФГПП	25	0,71	45	1	95

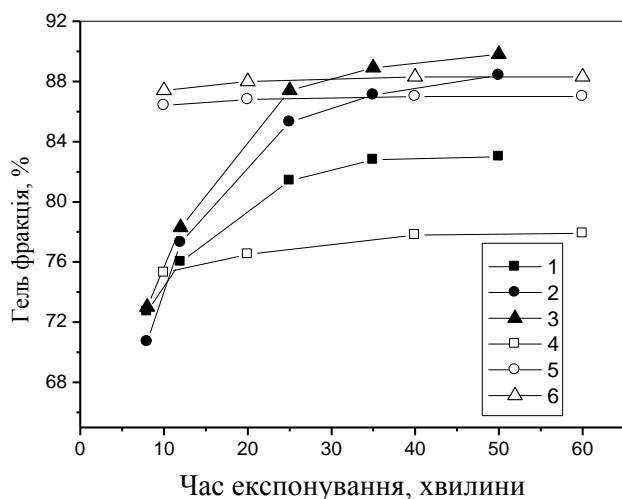


Рис. 14. Еволюція гелі-фракції полімерів при ФП з ФОС-'D'(мас.%): □-3%, ○-6%, Δ-10%: 1,2,3-мономер ФГПА; 4,5,6- мономер ФГПП.

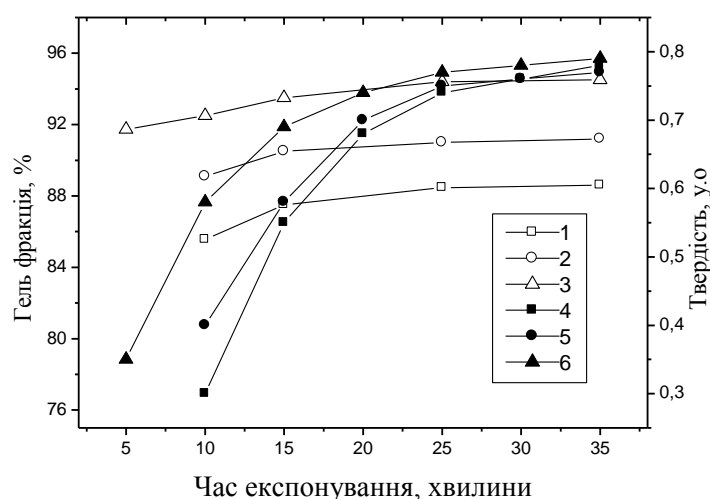


Рис. 15. Еволюція гелі-фракції та твердості ЕФУ при ФП з ФОС (вміст 6 мас.%), темний знак (твердість): 1,4-'D'; 2,5-'Г'; 3,6-'S'.

З рис. 14 видно, що вміст ФОС у кількості (6 та 10) % практично не впливає на значення гелі фракції в порівнянні з 3%, тому оптимальну кількість ФОС можна вважати 6 мас. %.



На рис. 15 наведена кінетика зростання гель-фракції та твердості чистого ЕФУ при УФ-експонуванні (УФ-Е) з різними ФОС. Мінімальний час утворення склоподібного полімеру (ЕФУ+S) становить 5 хвилин, (ЕФУ+D) і (ЕФУ+I) становить 10 хвилин. З рисунку видно, що тривимірна структура утворюється відразу і надалі ущільнюється.

Мінімальний час ФП похідних на основі ЕФУ та жирних кислот досяг 20 хвилин. Зростання гель фракції та твердості, особливо у полімеру на основі ФГПЛ, змінюється поступово. Це свідчить про те, що концентрація подвійних зв'язків (реакційних груп) у порівнянні з ЕФУ, ФГПП та ФГПА є найменшою.

Таким чином, встановлено, що похідні ЕФУ з монокарбоновими кислотами здатні до фотополімеризації при їх ультрафіолетовому опромінюванні. Встановлена оптимальна кількість ФОС та час УФ-Е. Швидкість полімеризації та утворення сітчастого полімеру залежить прямопропорційно від концентрації подвійних зв'язків.

Термогравіметричні й диференційно-термічні дослідження отверджених полімерів при термо- та фотополімеризації показали, що для полімерів, отриманих шляхом термopolімеризації, п'ять відсотків маси втрачається при 270°C, а при фотополімеризації – при 180°C. Це говорить про те, що утворення зшитого полімеру при термopolімеризації, проходить з більшою конверсією реакційних груп.

**Полімеризація похідних ЕФУ та олігоестерів.** Добре відомо, що фуранові похідні легко утворюють адукти Дільса-Альдера. Синтез ненасичених кислих олігоестерів передбачав утворення поліфункціональних олігомерів за рахунок реакції Дільса-Альдера по ненасичених подвійних зв'язках олігоестерів та фурановому кільцю ЕФУ. Дослідження цієї реакції контролювали за зміною йодних чисел у ході реакції. Як показав експеримент, який проводили при 60-120°C та у присутності каталізаторів  $AlCl_3$  і  $Et_3PhCH_2N \cdot FeCl_4$ , не відбувається зміна йодного числа, що свідчить про неможливість цієї реакції за даних умов. Незважаючи на це, отримані похідні ЕФУ та олігоестерів утворюють сітчасті полімери за рахунок полімеризації кінцевих фуранових кілець. Фізико-механічні показники покриттів на основі отриманих продуктів представлені в табл.4.

Таблиця 4

#### Фізико-механічні властивості отриманих матеріалів

Назва показника	Назва продукту, що досліджувався		
	ЕФУ – OEMK (2 : 3)	ЕФУ – OEMK (5 : 6)	ЕФУ – OEBK (2 : 3)
Вміст тривимірного полімеру, %	86	75	68
Час висихання до ст. 3 при 150 °C, год.	1,5	1,5	2,5
Твердість, ум. од.	0,35	0,18	0,25
Міцність до удару, кгс·см	50	50	50
Міцність до згинання, мм	1	1	1
Адгезія, бали	1	1	1

Таким чином, на базі кінетичних і фізико-хімічних методів аналізу досліджено процес полімеризації ЕФУ та його похідних із насиченими та ненасиченими моно- та дикарбоновими кислотами у присутності КОК.

Встановлено, що полімеризація ЕФУ та його похідних проходить за механізмом радикальної полімеризації з утворенням проміжних сполук-пероксидів, які утворюються в результаті дієнового приєднання кисню до фуранового кільця у положення 2, 5, а також пероксидів, які утворюються в ненасичених жирних кислотах із наступним їх розкладом під впливом КОК (373 К). Без утворення пероксидів полімеризація проходить при підвищених температурах ~500 К за йон-радикальним механізмом із участю кислот Льюїса, які утворюються при розкладі КОК.

## ВИСНОВКИ

Аналіз літературних даних з полімерної хімії фурану, а також світовий прогноз щодо вживання різних категорій лакофарбних матеріалів до 2014 року, показав перспективність використання «давно забутої» пентозанової сировини, яка відновлюється в Україні кожного року. Вона – невичерпне джерело сировинної бази хімічних виробництв, виробництв лікарських засобів, екологічно безпечних лакофарбних матеріалів зі специфічними фізико-хімічними та фізико-механічними властивостями.

1. В присутності комплексних онієвих каталізаторів, одержано нові мономери – продукти взаємодії фурфурилгліцидного етеру з насиченими й ненасиченими моно- та дикарбоновими кислотами; встановлено кінетичні закономірності реакцій.

2. В умовах каталітичної полімеризації з комплексними онієвими каталізаторами досліджена кінетика полімеризації похідних фурфурилгліцидного етеру.

3. Встановлено, що похідні фурфурилгліцидного етеру з монокарбоновими кислотами здатні до фотополімеризації при їх ультрафіолетовому опромінюванні у присутності фотосенсибілізаторів.

4. На базі кінетичних та фізико-хімічних методів аналізу встановлено механізм полімеризації фурфурилгліцидного етеру та його похідних у присутності комплексних онієвих каталізаторів. Полімеризація проходить за механізмом радикальної полімеризації з утворенням проміжних пероксидних сполук, які утворюються в положенні 2,5 фуранового кільця в результаті дієнового приєднання кисню, з наступним розкладом пероксидів під впливом комплексних онієвих каталізаторів і подальшим протіканням радикальної полімеризації. При підвищених температурах полімеризація протікає за йон-радикальним механізмом з участю кислот Льюїса.

5. Одержано екологічно безпечні захисні покриття, які утворюють сітчасту структуру в умовах фото- або термopolімеризації та мають фізико-механічні властивості, що перевищують показники багатьох відомих лакофарбних матеріалів.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Литвинов Д.А., Сумцова Л.А, Каратеев А.М. Комплексные ониевые соли катализаторы полимеризации производных фурфурилглицидилового эфира//

Вопросы химии и химической технологии. - Днепропетровск -2005. - № 5 – С. 152-155.

2. Літвінов Д.О., Ребров Д.С., Сумцова Л.А., Каратеев А.М. Кінетика фотополімеризації похідних фурфурилгліцидного етеру// Вопросы химии и химической технологии. - Днепропетровск -2006. - № 4 – С. 69-72.

3. Каратеев А.М., Сумцова Л.А., Літвінов Д.О., Конарева Ю.С. Дослідження кінетики полімеризації нових поліфункціональних мономерів на основі фурфурилгліцидного етеру// Вісник національного технічного університету – «ХПІ» - 2007.- № 31 - С.40-49.

4. New network polymers based on furfuryl glycidyl ether/ Arnold Karateev, Andrew Koryagin, Denis Litvinov, Ludmila Sumtsova, Yana Taranukha // Chemistry and Chemical Technology, 2008, Vol. 2. № 1 p. 19-26.

5. Каратеев А.М., Литвинов Д.А. Кинетика и механизм полимеризации фурфурилглицидилового эфира и его производных// Полимерный журнал – 2009. Т.31, №2. – С. 150–155.

6. Пат. 3000 Україна, МПК 7 C07, C68/00, C07C69/00, B01I27/00, B01I31/16, B01I32/00. Спосіб одержання складних ефірів і (або їх сумішей) / Каратеев А.М., Літвінов Д.О., Корягін А.Г. та ін.- № 20040503714; Заявл. 18.05.2004; Опубл. 15.09.2004, Бюл. № 9.

7. Пат.3562 Україна, МПК 7 C01B31/00, C08L63/04. Спосіб одержання полімерних покриттів./ Каратеев А.М., Сумцова Л.А., Літвінов Д.О., Корягін А.Г.- № 20040806590; Заявл. 06.08.2004; Опубл. 15.11.2004, Бюл. №11.

8. Onium catalysts in reactions of polymerization of heterocyclic compounds / D.A. Litvinov, L.A. Sumtsova, A.M. Karateev // International conference chemistry of nitrogen containing heterocycles. CNCH-2003., Kharkiv-2003, p. 271.

9. Літвінов Д.О., Сумцова Л.А., Каратеев А.М. Кінетика і механізм структуроутворення похідних фурфурилгліцидного етеру // Десята українська конференція з високомолекулярних сполук – К: 2004 – С.215.

10. Каратеев А.М., Корягин А.Г., Литвинов Д.А., Сумцова Л.А. Новые сетчатые полимеры на основе линейных олигомерных систем // Девятая международная конференция по химии и физхимии олигомеров «Олигомеры-2005».- Москва – Черноголовка – Одеса, 2005.- С. 275.

11. Каратеев А.М., Корягин А.Г., Литвинов Д.А., Сумцова Л.А., Павлюк С.К. Производные фурфурилглицидилового эфира в полимерной химии // Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб 2005). – Гомель: Беларусь, 2005. – С. 20 – 21.

12. Каратеев А.М., Корягин А.Г., Литвинов Д.А., Сумцова Л.А., Тарануха Я.А., Таран С.В., Конарева Ю.С. Новые сетчатые полимеры на основе олигомеров фурфурилглицидного эфира // Международная научно - техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» - Гомель: Беларусь, 2007. – С. 37.

13. Каратеев А.М., Сумцова Л.А., Літвінов Д.О., Корягін А.Г., Тарануха Я.О., Конарева Ю.С. Сітчасті полімери на основі фурфурилгліцидного етеру та дикарбонових кислот // Третя міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізичної хімії» - Донецьк, 2007. – С.105-106.

14. Каратєєв А.М., Сумцова Л.А., Корягін А.Г., Літвінов Д.О. Полімерна хімія похідних фурфурилгліцидного етеру // Одинадцята українська конференція з високомолекулярних сполук. – Дніпропетровськ, 2007. – С.9.

15. Каратєєв А.М., Литвинов Д.А., Корягин А.Г., Тарануха Я.А. Новые гетероциклические мономеры и сетчатые полимеры на их основе // Международная конференция «Техническая химия от теории к практике» - Пермь: Россия, 2008. – С. 171-175.

16. Каратєєв А.М., Корягин А.Г., Литвинов Д.А., Тарануха Я.А., Рогозин В.А., Шевченко В.С., Бережная Т.В. Новые мономеры и сетчатые полимеры на основе производных фурфурилглицидилового эфира // Всероссийская научно-практическая конференция (Коршуновские чтения) - Сборник научных трудов. – Тальятти, 2008. – С. 28- 31.

17. Szyba M., Kolodzinska A., Літвінов Д.О., Каратєєв А.М. Синтез фурфурилгліцидного етеру з використанням ультразвукового коливання// IV International conference “Moder problems of physical chemistry” Donetsk: DNU NAS of Ukraine, 2009.– P. 25.

## АНОТАЦІЯ

**Літвінов Д.О. - Кінетика та механізм полімеризації фуфурилгліцидного етеру та його похідних. – Рукопис**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. – Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет", Дніпропетровськ, 2011.

Дисертація присвячена синтезу нових мономерів, олігомерів та сітчастих полімерів на основі фуфурилгліцидного етер (надалі ЕФУ), який є продуктом хімічної переробки біомаси – пентозанової сировини, яка відновлюється в Україні щорічно.

Синтезовано і кінетично досліджено цілу низку нових реакційноздатних мономерів і олігомерів взаємодією ЕФУ з моно- дикарбоновими кислотами (насиченими і ненасиченими).

Досліджені кінетичні закономірності полімеризації поліфункціональних мономерів і олігомерів у присутності комплексних онієвих каталізаторів (надалі КОК). На базі кінетичних та фізико-хімічних методів аналізу встановлено механізм полімеризації ЕФУ та його похідних.

Доведено, що полімеризація ЕФУ та його похідних проходить за механізмом радикальної полімеризації з утворенням проміжних сполук-пероксидів, які утворюються в результаті дієнового приєднання кисню до фуранового кільця у положення 2, 5, із наступним їх розкладом під впливом КОК (373 К). В умовах фото- або термopolімеризації, похідні ЕФУ, утворюють захисні покриття сітчастої структури з відмінними фізико-механічними властивостями.

**Ключові слова:** фуфурилгліцидний етер, жирні кислоти, похідні фуфурилгліцидного етеру, комплексні онієві каталізатори, пероксиди, механізм полімеризації, фізико-механічні властивості.

## АННОТАЦИЯ

### **Литвинов Д.А. Кинетика и механизм полимеризации фурфурилглицидилового эфира и его производных. - Рукопись**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - химия высокомолекулярных соединений. Государственное высшее учебное заведение "Украинский государственный химико-технологический университет", Днепропетровск, 2011.

Диссертация посвящена синтезу новых мономеров, олигомеров и сетчатых полимеров на основе фурфурилглицидилового эфира (далее ЭФУ), который является продуктом химической переработки биомассы – пентозанового сырья, возобновляемого в Украине ежегодно.

Поскольку ЭФУ является главным объектом исследований, были проведены системные эксперименты с целью оптимизации синтеза ЭФУ и определено влияние всех факторов (температуры, время синтеза, мольного соотношения реагентов, катализаторы и способ их загрузки). Исследования показали, что оптимальное мольное соотношение реагирующих веществ фурфуриловый спирт – эпихлоргидрин составляет (1 : 2) соответственно; температура синтеза 65°C; время синтеза 1 час; загрузка щелочи в один прием сразу после выхода на температурный режим. Максимальный выход ЭФУ составляет 86% от теоретического.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии исследована кинетика синтеза производных ЭФУ и монокарбоновых кислот в присутствии комплексных органических катализаторов (далее КОК) и третичного амина – ДАБКО (1,4-дiazобисциклооктан) взятого для сравнения. Показано, что каталитическая активность КОК, в отличие от ДАБКО, значительно зависит от природы реагирующего вещества, и может возрастать со временем. Это объясняется "red-ox" процессом, который зарождает активные каталитические центры в присутствии КОК, и существенно зависит от природы реагирующего вещества. Благодаря "red-ox" реакции, синтез производных ЭФУ может протекать при комнатной температуре.

Исследованы кинетические параметры синтеза производных ЭФУ с дикарбоновыми олигоэфирами (насыщенные и ненасыщенные) в присутствии КОК. Рассчитанные значения энергии активации в среднем меньше на 20-25 кДж/моль в сравнении с реакциями, катализируемых третичными аминами.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии исследованы кинетические закономерности полимеризации производных ЭФУ в присутствии КОК. Использование простых кинетических уравнений для описания кинетики полимеризации дает аномально высокие значения кинетических параметров. Изоконверсионные расчеты полимеризации указывают на то, что все процессы идут с изменением кинетических параметров. Установлена способность новых мономеров к фотополимеризации в присутствии фотосенсибилизаторов, определены кинетические факторы процесса полимеризации в зависимости от концентрации двойных связей мономеров.

На базе кинетических, физико-химических и спектроскопических методов анализа исследован механизм полимеризации ЭФУ и его производных.

Установлено, что ЭФУ в контакте с кислородом воздуха образует пероксидные соединения путем диенового присоединения  $O_2$  в положение 2,5 фуранового кольца. Полимеризация ЭФУ при комнатной температуре проходит за 2 месяца (медленный процесс), содержание кислорода в полимерной пленке увеличивается на 9,17%. В присутствии КОК при 373 К (быстрый процесс) происходит распад перекисей с последующим протеканием радикальной полимеризации.

Установлено, что ультрафиолетовое облучение ускоряет образование пероксидов в фурановом кольце. Максимальное количество пероксидов образуется при 5 минутах экспонирования. Без образования пероксидов полимеризация проходит при повышенных температурах  $\sim 500$  К по йон-радикальному механизму с участием кислот Льюиса, которые образуются при термическом распаде КОК.

Полученные производные ЭФУ являются активными мономерами, которые не нуждаются в органических растворителях, так как имеют необходимую малярную консистенцию для нанесения. В условиях фото- или термополимеризации образуют защитные покрытия сетчатой структуры с отличными физико-механическими свойствами.

**Ключевые слова:** фурфурилглицидиловый эфир, жирные кислоты, производные фурфурилглицидного эфира, комплексные ониевые катализаторы, пероксиды, механизм полимеризации, физико-механические свойства.

## ABSTRACT

### **Litvinov D.A. Kinetics and polymerization relations of furfurylglycidyl ether and its derivatives. - Manuscript**

Thesis of speciality (02.00.06) of chemistry of macromolecular compounds to obtain the scientific degree of chemical sciences candidate. State higher education institution «Ukrainian State University of Chemical Engineering», Dnipropetrovsk, 2010.

Thesis is devoted the synthesis of new monomers, oligomers and reticulated polymers, with the application of furfurylglycidyl ether and his derivatives.

Furfurylglycidyl ether is compound from the chemical processing of biomass of raw-material pentosan that annually reproduces in Ukraine and its source is inexhaustible.

There were investigated kinetic regularities of polymerization of polyfunctional monomers and oligomers over complex onien catalysts. Furfurylglycidyl ether polymerization mechanism and his derivatives were established on the base of kinetic, physical and chemical analysis methods.

There were approved that furfurylglycidyl ether polymerization carries as mechanism of radical polymerization with formation of intermediate peroxide compounds in position of 2,5 furan ring as a result of oxygen diene addition with the next decomposing of peroxides by complex ion catalysts and subsequent flowing of yon-radical polymerization on the deep stages in the presence of Lewis acid.

All monomer-oligomeric compounds are formed the sheeting, which after all physical and chemical, physical and mechanical properties exceed currently well known outgoing resins, which apply in the production of coatings.

**Key words:** furfurylglycidyl ether, furfurylglycidyl ether derivatives, complex onien catalysts, polymerization, peroxide, physical and mechanical properties.